

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003160655 A**

(43) Date of publication of application: **03.06.03**

(51) Int. Cl

**C08G 63/87**  
**D01F 6/62**

(21) Application number: **2001362328**

(22) Date of filing: **28.11.01**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **TSUKAMOTO RYOJI**  
**ISHIHARA KENICHI**  
**YAMAMOTO TOMOYOSHI**

(54) **METHOD FOR PRODUCING POLYESTER, AND  
POLYESTER FIBER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polyester with improved clarity which has excellent performance that it has good color tone; occurrence of deposit to a spinneret is very small even after continuously spinning for a long period of time through the spinneret; and it has good moldability.

**SOLUTION:** The polyester comprising ethylene terephthalate as a main repeating unit is prepared by the polycondensation reaction in which the dimethyl terephthalate obtained by depolymerizing polyalkylene terephthalate is used, and the precipitate obtained by heating a specific titanium compound and a specific phosphorus compound in glycol is used as a catalyst.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

A-471T

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160655

(P 2 0 0 3 - 1 6 0 6 5 5 A)

(43) 公開日 平成15年6月3日 (2003. 6. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード	(参考)
C08G 63/87		C08G 63/87	4J029	
D01F 6/62	306	D01F 6/62	306	E 4L035
	ZAB		ZAB	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願2001-362328 (P 2001-362328)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成13年11月28日 (2001. 11. 28)	(72) 発明者	塚本 亮二 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72) 発明者	石原 健一 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法及びポリエステル繊維

(57) 【要約】

【課題】 色調に優れ、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているという優れた性能を有する、鮮明性の改善されたポリエステルの製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリアルキレンテレフタレートを解重合して得られたテレフタル酸ジメチルを使用し、触媒として特定のチタン化合物と特定のリン化合物とをグリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて重縮合反応させたエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル。

## 【特許請求の範囲】

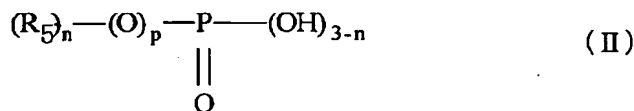
【請求項1】 芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを、触媒の存在下にエステル交換反応、次いで重縮合反応させて得られる、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルポリマーの製造方法であって、

該芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体として、ポリアルキレンテレフタレートを経過して得られたリサイクルされたテレフタル酸ジメチルを、ポ



(上記式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および  $R_4$  は炭素数2～10個のアルキル基を表し、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および  $R_4$  は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい。 $m$  は1～3の整数を表す。)

## 【化2】



(上記式中、 $R_5$  は炭素数2～18のアルキル基、または炭素数6～20のアリール基であり、 $n$  は1または2、 $p$  は0または1である。)

【請求項2】 リサイクルされたテレフタル酸ジメチルがポリエチレンテレフタレートを経過して回収されたテレフタル酸ジメチルである、請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】 テレフタル酸ジメチル中に不純物として含まれる2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量が2 ppm以下である、請求項2記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】 式(I I)中の $p$ の数値が0であるリン化合物を用いる、請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】 リン化合物がモノアリアルホスホン酸である請求項2記載のポリエステルの製造方法。

【請求項6】 式(I I)中の $p$ の数値が1であるリン化合物を用いる、請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【請求項7】 リン化合物がモノアルキルホスフェートである、請求項4記載のポリエステルの製造方法。

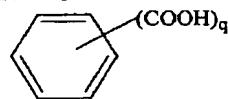
【請求項8】 前記式(I)のチタン化合物が、チタノテトラアルコキシド類、オクタアルキルトリチタネート類、及びヘキサアルキルジチタネート類から選ばれるポリエステル製造用触媒を用いる、請求項1記載のポリエステルの製造方法。

リエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用し、かつ、触媒として、下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(I I)で表されるリン化合物とを、チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数( $P/Ti$ )が1～4となる範囲とし、グリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて重縮合反応させることを特徴とする、ポリエステルの製造方法。

## 【化1】

【請求項9】 前記式(I)のチタン化合物を予め下記一般式(I I I)の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物と反応モル比(2:1)～(2:5)の範囲の組成で反応させた後、前記式(I I)のリン化合物と反応させる、請求項1記載のポリエステルの製造方法。

## 【化3】



(III)

(上記式中、 $q$  は2～4の整数を表す)

40 【請求項10】 請求項1～9のいずれか記載の方法によって製造されたポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステルの製造方法及び繊維に関し、さらに詳しくは、ポリアルキレンテレフタレートを経過して得られるテレフタル酸ジメチルを原料として用い、特定のチタン化合物とリン化合物とを含むポリエステル製造用触媒を用いて、色調に優れ、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸して

50

も口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているという優れた性能を有する、鮮明性の改善されたポリエステル製造方法及び繊維に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

【0003】例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。

【0004】これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。

【0006】該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く変色しており、また、熔融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

【0007】上記着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルの添加剤として黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（カラーb値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの熔融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題がある。

【0008】また、他のチタン化合物として、特公昭 4

8-2229号公報には水酸化チタンを、また特公昭 47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いため、その保存、取り扱いが容易でなく、したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（カラーb値）のポリマーを得ることも困難である。

10 【0009】また、特公昭 59-46258号公報にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、また特開昭 58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上しているものの、得られるポリマーの色調（カラーb値）が十分なものではなく、したがってポリマー色調（カラーb値）のさらなる改善が望まれている。口金異物を抑制するには、前記のように触媒としてアンチモンを使用しないことが有効な手段であるが、アンチモンを使用しない方法では、糸のカラーが低下してしまうため、従来は使用に供することができなかった。

【0010】したがって触媒としてアンチモンを使用せず、かつ色相に優れたポリエステル繊維が求められていた。

【0011】その一方で、最近ではポリエチレンテレフタレート等のポリエステルは例えばボトル（PETボトル）などを回収して洗浄、粉碎後、再熔融して衣料などを中心とした繊維製品に再生利用されている。しかしながら、市場から回収されてくるPETボトルなどのポリエステルは様々な不純物を含んでいる事が多く、品質なども異なっていることが多い為、特に長繊維などに再生利用する場合、混入している不純物やポリマー品質差などの影響で製糸工程が不安定となり、効率よく再生繊維を製造することが困難であるという問題を抱えていた。

#### 【0012】

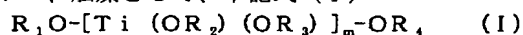
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、色調に優れ、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているという優れた性能を有する、色相の改善されたポリエステル繊維を提供することにある。更に本発明の他の目的はリサイクルされた原料を用いることにより、より環境に優しい繊維製品を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

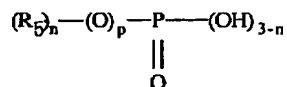
50 【0014】すなわち、本発明の目的は、芳香族ジカル

ボン酸のエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを、触媒の存在下にエステル交換反応、次いで重縮合反応させて得られる、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルポリマーの製造方法であって、該芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体として、ポリアルキレンテレフタレートをメタノール解重合して得られたリサイクルされたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用し、かつ、触媒として、下記式(I)



(上記式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および $R_4$ は炭素数2~10個のアルキル基を表し、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および $R_4$ は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい。 $m$ は1~3の整数を表す。)

【0016】



【化5】

(II)

(上記式中、 $R_5$ は炭素数2~18のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基であり、 $n$ は1または2、 $p$ は0または1である。)

【0017】更に、本発明の他の目的は、請求項1~9のいずれか記載の方法によって製造されたポリエステルを溶融紡糸することによって得られる、ポリエステル繊維によって達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0019】本発明におけるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとを、触媒の存在下にエステル交換反応、次いで重縮合反応させて得られる、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルである。このポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を構成する成分以外の第3成分を共重合した、共重合ポリエチレンテレフタレートであってもよい。上記第3成分(共重合成分)は、ジカルボン酸成分またはグリコール成分のいずれでもよい。第3成分として好ましく用いられるジカルボン酸成分としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸等のような芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等のような脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のような脂環式ジカルボン酸等、グリコール成分としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が例示でき、これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0020】本発明のポリエステルの製造方法は芳香族

で表されるチタン化合物と下記式(II)で表されるリン化合物とを、チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数( $P/Ti$ )が1~4となる範囲とし、グリコール中で加熱することにより得られた析出物を用いて重縮合反応させることを特徴とする、ポリエステルの製造方法によって達成される。

【0015】

【化4】

ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としてポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルを、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用する必要がある。

【0021】ここで、該ポリアルキレンテレフタレートとしてはポリエチレンテレフタレートが好ましく、特に回収されたボトル、回収されたポリエステル繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、更にはこれら製品の製造工程において発生する屑ポリマーなど回収されたポリエステルが好ましく用いられる。

【0022】また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルが70重量%未満の場合、最終的に得られるポリエステル、あるいはポリエステル繊維中に含まれる成分の内、回収されたテレフタル酸ジメチルに由来する成分の比率が50%を下回ってしまう為、環境にやさしい製品であるという印象が弱くなり好ましくない。ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルは好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

【0023】本発明に用いる、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチルの製造方法については特に限定はないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートをエチレングリコールで解重合した後、メタノールでエステル交換反応し、得られたテレフタル酸ジメチルを再結晶や蒸留で精製する方法が挙げられる。

30

40

50

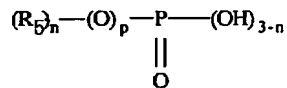
【0024】本発明に用いる、ポリアルキレンテレフタレートとを解重合することによって得られたテレフタル酸ジメチル中の不純物については、2-ヒドロキシテレフタル酸の含有量が2ppm以下であることが好ましい。

【0025】本発明のポリエステル製造方法において、下記一般式(I)で表されるチタン化合物と下記一



(上記式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および  $R_4$  は炭素数2~10個のアルキル基を表し、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , および  $R_4$  は互いに同一であっても異なってもどちらでもよい。 $m$  は1~3の整数を表す。)

【0027】



【化7】

(II)

(上記式中、 $R_5$  は炭素数2~18のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基であり、 $n$  は1または2、 $p$  は0または1である。)

【0028】ここでチタン元素のモル数に対するリン元素のモル数( $P/Ti$ )が1より小さい場合、得られるポリエステルの色調が、不良になり、かつその耐熱性が低下することがあり好ましくなく、4より大きい場合、ポリエステル生成反応に対する触媒活性が不十分になり好ましくない。チタン元素のモル数に対するリン元素のモル数( $P/Ti$ )は1.2~3.5の範囲が好ましく、1.5~3.0の範囲がさらに好ましい。

【0029】また、チタン化合物成分(I)とリン化合物成分(II)との触媒調製は、エチレングリコール中で加熱反応されている必要があるが、反応方法としては例えばリン化合物(II)からなる成分とエチレングリコールとを混合して、リン化合物成分の一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分(I)を滴下し、反応系を0℃~200℃の温度に30分間以上、好ましくは60~150℃の温度に40~90分間、加熱することによって行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、通常常圧下で行われる。

【0030】ここで上記式(I)で表されるチタン化合物としては例えば、チタントトラブトキシド、チタントライソプロボキシド、チタントトラプロボキシド、チタントトラエトキシドなどのチタントトラアルコキシドや、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネート、アルキルチタネート、酢酸チタン等を挙げることができる。

【0031】また上記式(II)で表されるリン化合物としては式中の $p$ が0の場合は、例えば、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホ

酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができるが、中でもモノアリールホスホン酸が好ましい。

【0026】

【化6】

(I)

ン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができるが、中でもモノアリールホスホン酸が好ましい。

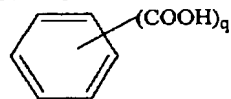
【0032】また、 $p$ が1の場合は例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ- $n$ -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェート等が挙げられる。

【0033】上記式(I)で表されるチタン化合物は予

め下記式(III)の多価カルボン酸及び／又はその無水物と反応させて使用する方法も好ましく用いられる。その場合、チタン化合物と多価カルボン酸及び／又はその無水物の反応モル比は(2:1)～(2:5)の範囲が好ましい。特に好ましい範囲は(1:1)～(1:2)である。

【0034】

【化8】



(III)

(上記式中、qは2～4の整数を表わす)

【0035】本発明のポリエステル製造方法において、チタン元素量は全ジカルボン酸成分に対し2～40ミリモル%の範囲にあるように添加することが好ましい。チタン元素量が2ミリモル%未満の場合は重合反応が遅くなり、40ミリモル%を超える場合は得られるポリエステルの色調が、不良になり、かつその耐熱性が低下することがあり好ましくない。チタン元素量は5～35ミリモル%の範囲が好ましく、10～30ミリモル%の範囲がさらに好ましい。

【0036】該チタン化合物は、全添加量の一部及び／又はその全量をエステル交換反応開始前に反応系内に添加し、エステル交換反応と重縮合反応触媒とに兼用する方法が好ましく採用される。

【0037】なお、該エステル交換反応は、0.05～0.20MPaの加圧下にて実施する方法が好ましく、エステル交換反応時の圧力がこの範囲内にあるときには、チタン化合物の触媒作用による反応の促進は十分に進み、副生成物として発生するジエチレングリコールのポリマー中の含有量も抑制され、ポリマーの熱安定性等の特性が向上する。

【0038】この他にアルカリ金属やアルカリ土類金属をエステル交換反応触媒として用いてエステル交換反応を完了させた後、該チタン化合物の全量を添加して重縮合反応を行なってもよいが、その場合、該チタン化合物を添加する前に、該エステル交換反応触媒を、リン酸や亜リン酸、あるいはこれらのエステル化合物で失活させておく必要がある。

【0039】本発明におけるポリエステルの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

【0040】本発明のポリエステルの製造方法において、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染

料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を添加してもよく、特に艶消剤として酸化チタンなどは好ましく添加される。

【0041】本発明のポリエステル繊維を製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知のポリエステルの溶融紡糸する方法を用いることができるが、例えばポリエステルを270℃～300℃の範囲で溶融紡糸して製造することが好ましく、溶融紡糸の速度は400～5000m/分で紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また延伸はポリエステル繊維を巻き取ってから、あるいは一旦巻き取ることなく連続的に延伸処理することによって、延伸糸を得ることができる。さらに本発明のポリエステル繊維には風合いを高める為に、アルカリ減量処理も好ましく実施される。

【0042】本発明のポリエステル繊維を製造する際において、紡糸時に使用する口金の形状について制限は無く、円形、異形、中実、中空等のいずれも採用することができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何等限定を受けるものではない。尚、2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチル量、固有粘度、色相、ジエチレングリコール量、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層については、下記記載の方法により測定した。

【0044】(1)テレフタル酸ジメチル中の2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチル量：テレフタル酸ジメチルをアセトン溶媒に溶解し、ガスクロマトグラフィー（装置：ヒューレット・パッカード社製HP5890、キャピラリーカラム：J&W社製DB-17）及び、質量分析は、GC-MASS（装置：ヒューレット・パッカード社製、GC/質量検出器=HP6890/HP5973、キャピラリーカラム：J&W社製DB-17）を使用して定量した。

【0045】(2)固有粘度：ポリエステルポリマーの固有粘度は、35℃オルソクロロフェノール溶液にて、常法に従って35℃において測定した粘度の値から求めた。

【0046】(3)色調（カラーL値及びカラーb値）：ポリマー試料を290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のカラーL値及びb値を、ミノルタ（株）社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値

が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

【0047】(4) ジエチレングリコール (DEG) の共重合量：抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー (日立製作所 (株) 社製「263-70」) を用い、常法に従って測定した。

【0048】(5) 触媒のチタン金属含有量：触媒化合物中のチタン金属濃度は、(株) リガク社製蛍光 X 線測定装置 3270 を用いて測定した。

【0049】(6) 紡糸口金に発生する付着物の層：ポリエステルをチップとなし、これを 290℃ で融解し、孔径 0.15 mm φ、孔数 12 個の紡糸口金から吐出し、600 m/分 で 2 日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

【0050】[参考例 1]

回収テレフタル酸ジメチルの製造：エチレングリコール 200 部を 500 ml セパラブルフラスコに投入し、更に炭酸ソーダ 1.5 部、粉碎された PET ボトル等からなるポリエチレンテレフタレート屑 50 部を投入し、攪拌しながら昇温して、185℃ とした。この状態を 4 時間保持したところ、ポリエチレンテレフタレート屑は溶解し解重合反応が完結した。得られた解重合物を減圧蒸留で濃縮し、留分としてエチレングリコール 150 部回収した。

【0051】この濃縮液にエステル交換反応触媒として炭酸ソーダ 0.5 部と MeOH 100 部を投入し、常圧で液温を 75℃、1 時間攪拌し、エステル交換反応を実施した。

【0052】得られた混合物を 40℃ まで冷却し、ガラス製フィルターで濾過した。フィルター上に回収できた粗テレフタル酸ジメチルを 100 部の MeOH 中に投入し、40℃ に加温・攪拌洗浄し、再度ガラス製のフィルターで濾過した。この洗浄は 2 回繰り返した。

【0053】フィルター上に捕捉できた粗テレフタル酸ジメチルを蒸留装置に仕込み、圧力 6.65 kPa 還流比 0.5 の条件で減圧蒸留を実施し、留分としてテレフタル酸ジメチルを得た。留分は 47 部回収できた。釜残を測定しテレフタル酸ジメチル量を測定すると 2 部であり、投入したポリエステルを基準にするとテレフタル酸ジメチルの反応率は 93 重量% であった。

【0054】蒸留により精製された回収テレフタル酸ジメチル中には、2-ヒドロキシテレフタル酸ジメチルが 0.5 重量 ppm 検出された。精製された回収テレフタル酸ジメチルの品質は、純度 99.9 重量% 以上であった。

【0055】[参考例 2] エチレングリコール 131 重

量部中にフェニルホスホン酸 3.6 重量部を 120℃ に 10 分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5 重量部に、さらにエチレングリコール 40 重量部を加えた後、これにチタンテトラブトキシド 3.8 重量部を溶解させた。得られた反応系を 120℃ で 60 分間攪拌し、チタン化合物とフェニルホスホン酸とを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は 0.3 重量%、チタン元素のリン元素に対するモル比 (P/Ti) は 2.0 であった。

【0056】[参考例 3] エチレングリコール 2.5 重量部に無水トリメリット酸 0.8 重量部を溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド 0.7 重量部 (無水トリメリット酸のモル量を基準として 0.5 mol%) を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃ に 60 分間保持してチタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸とを反応させ、反応生成物を熟成させた。その後反応系を常温に冷却し、これにアセトン 15 重量部を加え、析出物を No. 5 ろ紙で濾過し、採取し、これを 100℃ の温度で 2 時間乾燥した。得られた反応生成物のチタン含有量は 11.2 重量% であった。

【0057】次に、エチレングリコール 131 重量部にフェニルホスホン酸 3.6 重量部を 120℃ に 10 分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5 重量部に、さらにエチレングリコール 40 重量部を加えた後、これに上記チタン化合物 5.0 重量部を溶解させた。得られた反応系を 120℃ で 60 分間攪拌し、チタン化合物とフェニルホスホン酸とを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は 0.3 重量%、チタン元素のリン元素に対するモル比 (P/Ti) は 2.0 であった。

【0058】[参考例 4] エチレングリコール 131 重量部中にモノ-n-ブチルホスフェート 3.5 重量部を 120℃ に 10 分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5 重量部に、さらにエチレングリコール 40 重量部を加えた後、これにチタンテトラブトキシド 3.8 重量部を溶解させた。得られた反応系を 120℃ で 60 分間攪拌し、チタン化合物とモノ-n-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は 0.3 重量%、チタン元素のリン元素に対するモル比 (P/Ti) は 2.0 であった。

【0059】[参考例 5] エチレングリコール 2.5 重量部に無水トリメリット酸 0.8 重量部を溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド 0.7 重量部 (後記ポリエステル製造に用いられる無水トリメリット酸のモル量を基準として 0.5 mol%) を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃ に 60 分間保持してチタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸とを反応させ、反応生成物を熟成させた。その後反応系を常温に冷却し、



これにアセトン 15 重量部を加え、析出物を No. 5 の紙で濾過し、採取し、これを 100℃の温度で 2 時間乾燥した。得られた反応生成物のチタン含有量は 11.2 重量%であった。

【0060】次に、エチレングリコール 13.1 重量部にモノ-*n*-ブチルホスフェート 3.5 重量部を 120℃に 10 分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5 重量部に、さらにエチレングリコール 40 重量部を加えた後、これに上記チタン化合物 5.0 重量部を溶解させた。得られた反応系を 120℃で 60 分間攪拌し、チタン化合物とモノ-*n*-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は 0.3 重量%、チタン元素のリン元素に対するモル比 (P/Ti) は 2.0 であった。

【0061】〔実施例 1〕参考例 1 で製造したテレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、参考例 2 で調製したチタン触媒 1.64 部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた。

【0062】その後、反応生成物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空中で重縮合反応を行って、固有粘度 0.63、ジエチレングリコール量が 0.7 重量%であるポリエステルを得た。

【0063】得られたポリエステルを常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、常法に従って 333 dtex/36 fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex/36 fil のマルチフィラメントを得た。結果を表 1 に示す。

【0064】〔実施例 2～4、比較例 1〕実施例 1 において、チタン化合物を表 1 記載のとおりに変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0065】〔実施例 5〕参考例 1 で製造したテレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、参考例 2 で調製したチタン触媒 0.411 部

を加圧反応が可能な攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた。

【0066】その後、反応生成物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空中で重縮合反応を行って、固有粘度 0.63、ジエチレングリコール量が 0.9 重量%であるポリエステルを得た。

【0067】得られたポリエステルを常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、常法に従って 333 dtex/36 fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex/36 fil のマルチフィラメントを得た。結果を表 1 に示す。

【0068】〔実施例 6、比較例 2〕実施例 5 において、チタン化合物を表 1 記載のとおりに変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0069】〔比較例 3〕参考例 1 で製造したテレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、エステル交換反応触媒として二酢酸マンガニ四水和物 0.0315 部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から 240℃に昇温しながらエステル交換反応させた。

【0070】エステル交換反応終了後、安定剤としてリン酸トリメチル 0.0202 部、重合触媒として三酸化ニアンチモン 0.0405 部を添加し、反応生成物を重合容器に移し、285℃まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空中で重縮合反応を行って、固有粘度 0.63、ジエチレングリコール量が 0.7 重量%であるポリエステルを得た。

【0071】得られたポリエステルを常法に従いチップ化し、乾燥した。次にこの乾燥したチップを用い、常法に従って 333 dtex/36 fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex/36 fil のマルチフィラメントを得た。結果を表 1 に示す。

【0072】

【表 1】

	チタン化合物		Mn 化合物	Sb 化合物	固有粘度	DEG	カラー		製糸特性		
	種類	添加量 (mmol%)	(Mn(OAc) <sub>2</sub> ) (mmol%)	(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (mmol%)		(wt%)	L 値	b 値	強度 (cN/dtex)	伸度 (%)	口金異物高さ (μm)
実施例 1	参考例 2	20	—	—	0.63	0.7	80.2	3.1	3.8	26	3
実施例 2	参考例 3	20	—	—	0.63	0.7	80.1	3.0	3.7	27	3
実施例 3	参考例 4	20	—	—	0.63	0.8	79.8	3.1	3.8	25	2
実施例 4	参考例 5	20	—	—	0.63	0.8	80.1	3.2	3.7	26	3
実施例 5	参考例 2	5	—	—	0.63	0.9	79.9	2.8	3.6	26	2
実施例 6	参考例 4	5	—	—	0.63	0.9	80.1	2.9	3.7	25	2
比較例 1	TBT	20	—	—	0.63	0.7	77.2	18.5	3.7	27	2
比較例 2	TBT	5	—	—	0.63	0.7	78.7	14.2	3.8	26	2
比較例 3	—	—	25	27	0.63	0.7	72.1	3.1	3.8	27	48

TBT: テトラ-*n*-ブトキシチタン

【0073】

50 【発明の効果】本発明によれば、チタン金属化合物を触

媒として使用する際の欠点であった色相の悪化を解消し、ポリエステルが持つ、優れた特性を保持しながら、

色相が優れたポリエステル繊維を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 智義  
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会  
社松山事業所内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AB07 CB06A  
FA03 JB131 JC571 JC581  
JC591 JF251 KE02 KE05  
KE13 KG02  
4L035 BB31 EE20 GG02